

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/05665 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A23L 3/3409**,
3/3418, 3/3445, A23B 7/144, 7/148, 7/152, 9/18, 9/20,
9/22, A23L 1/015, 1/211

(74) Anwalt: **KAMINSKI, Susanne**; Büchel, Kaminski &
Partner, Letzanaweg 25-27, FL-9495 Triesen (LI).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08300

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2001 (18.07.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:
2000 1417/00 18. Juli 2000 (18.07.2000) CH

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CONTIFER TRUST REG.** [LI/LI]; Kirchstrasse 6,
FL-9494 Schaan (LI).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RITTER, Klaus**
[DE/DE]; Kronprinzstrasse 110a, 40764 Langenfeld (DE).

(54) Title: OXYGEN RADICALS FOR INACTIVATING HARMFUL SUBSTANCES AND MICRO-ORGANISMS

(54) Bezeichnung: SAUERSTOFFRADIKALE ZUR INAKTIVIERUNG VON SCHADSTOFFEN UND MIKROORGANISMEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a radical gas, containing reactive oxygen metabolites (ROM) and a maximum of 50 % wt, preferably a maximum of 5 % wt in relation to the total number of oxygen molecules and oxygen metabolites, activated ozone structures, for reducing or eliminating undesired chemical substances, harmful substances, and/or pests, which are contained in material or on the top surface of material or are released from material. The invention also relates to a method for treating the above-mentioned material with said radical gas.

(57) Zusammenfassung: Verwendung eines Radikalgases, welches reaktive Sauerstoffmetaboliten (ROM) und maximal 50 Gew.%, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Sauerstoffmoleküle und Sauerstoffmetaboliten, an aktivierten Ozonstrukturen enthält, zur Reduktion oder Elimination von unerwünschten chemischen Substanzen, Schadstoffen und/oder Schädlingen, die in Materialien oder an der Oberfläche von Materialien enthalten sind oder von Materialien freigesetzt werden. Die Erfindung bezieht sich ausserdem auf ein Verfahren zur Behandlung solcher Materialien mit diesem Radikalgas.



WO 02/05665 A1

SAUERSTOFFRADIKALE ZUR INAKTIVIERUNG VON SCHADSTOFFEN UND MIKROORGANISMEN

TECHNISCHES GEBIET

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines mit Sauerstoffradikalen angereicherten Gases zur Reduktion oder Elimination von unerwünschten chemischen Substanzen, Schadstoffen und/oder Schädlingen, die in Materialien oder an der Oberfläche von Materialien enthalten sind oder von Materialien freigesetzt werden. Sie bezieht sich insbesondere auf die
- 10 Inaktivierung von Schadstoffen und Mikroorganismen zum Zwecke der Entgiftung und/oder Hygienisierung in verschiedenen Anwendungsbereichen, vorzugsweise im Lebensmittelbereich. Die Erfindung bezieht sich weiters auf ein Verfahren zur Behandlung verschiedener Materialien, beispielsweise Pistazien, und Substanzen mit einem solchen Gas.

15

HINTERGRUND UND STAND DER TECHNIK

- Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt, die zur Entkeimung, Sterilisation, oder Hygienisierung von verderblichen organischen Materialien eingesetzt werden. Dazu gehören thermische Verfahren ebenso wie Verfahren, die unter
- 20 Einsatz von Schallwellen, chemischen Desinfektionsmitteln, oder ionisierenden Strahlen operieren.

- Während thermische Verfahren (z.B. Pasteurisieren, Überisieren, Heissluftbehandlung etc.) bei komplexeren organischen Stoffen wie z.B. bei
- 25 Lebensmitteln, häufig zu unerwünschten Veränderungen der Inhaltsstoffe führen (Farb- und Geschmacksveränderungen, Änderung der Konsistenz), haben Desinfektionsmittel den Nachteil, dass sie zur Behandlung, beispielsweise Oberflächenbehandlung, von verderblichen Lebensmitteln selbst in der Regel nicht einsetzbar sind. Schallwellen wiederum haben bei relativ
- 30 grossem Energieinput eine relativ geringe Abtötungswirkung, während die Strahlenbehandlung in der Bevölkerung auf erhebliche psychologische Widerstände stösst.

- Zur Entkeimung von Oberflächen, insbesondere von sehr grossen Oberflächen
- 35 wie Kessel- und Tankinnenwänden, werden unter anderem auch oxidierende Gase eingesetzt, beispielsweise Chlor- oder ozonhaltiges Gas. Solche Gase werden auch zur Entkeimung von Flüssigkeiten, beispielsweise von Wasser in Schwimmbädern eingesetzt. Der Nachteil dieser beiden Gase besteht vor allem

- 2 -

darin, dass sie beide auch für den Menschen giftig sind und ausserdem eine starke Bleichwirkung besitzen. Beide Effekte sind im Bereich der Lebensmittelbehandlung gänzlich unerwünscht und würden bei Einsatz in begehbaren Lebensmittel-Lagerbehältern oder -Lagerräumen eine erhebliche Gefahr für das
5 Bedienungspersonal darstellen.

Bei den üblichen Ozongeneratoren ist die Ozongenerierung zur Nutzung des Ozons das Ziel, obwohl bekannt ist, dass Ozon hochtoxisch ist und eine Halbwertszeit von mehr als 5 Stunden hat. Viele Anwendungen nutzen den
10 toxischen Bereich (Keim-, Virenabtötung u.a.m.), andere den oxidativen Bereich (Bleichprozesse, industrielle Oxidation u.a.m.).

Eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Bekämpfen von Schadstoffen und Schädlingen durch aktivierte Ozonstrukturen ist in der WO 98/19961
15 beschrieben, wobei die Vorrichtung aus Ozoneerzeugungseinrichtungen, wie z.B. einem Ozongenerator, die zu einem Behandlungsraum hin offen sind, der Material mit Schadstoffen und/oder Schädlingen enthält. Der Behandlungsraum kann als stationäre Kammer ausgelegt werden, in der die zu behandelnden Materialien und Gegenstände während der Behandlung plziert werden.

20 Die Zerfallszeit von aktivierten Ozonstrukturen liegt im Bereich von Sekunden. Die Zerfallszeit von neutralem Ozon, liegt dagegen im Bereich von Stunden bis Tagen. Unter aktivierten Ozonstrukturen versteht man den Grundzustand $[O_3(^1A_1)]$, den erregeten Zustand $[O_3(^3B_2), O_3(^1A_1, v) \text{ und } O_3(^1B_2)]$ und den
25 ionisierten Zustand O_3^- und O_3^+ .

Eine Herausforderung ist die Bekämpfung des Schimmelpilzbefalls biogener Rohstoffe wie Nahrungsmittel. Die Gefahr des Schimmelpilzbefalls besteht vor allem dann, wenn zu feucht gelagert, zwischen Ernte und
30 Verkauf zu lange Zwischenräume liegen oder schlecht belüftet wird. Schimmelpilze wachsen bei Temperaturen zwischen 10 und 30 °C. Neben der Temperatur sind noch Feuchtigkeit, pH-Wert, O_2 - und CO_2 -Gehalt für die Keimung sowie Synthese und Sekretion von sekundären Stoffwechselmetaboliten von Bedeutung. Zu den sekundären
35 Stoffwechselprodukten zählen die Mykotoxine, die bei Menschen und Tieren eine toxische Wirkung zeigen und Ursache für Vergiftungen sein können.

- 3 -

Eine besondere Problematik unter den Mykotoxinen stellen die starken Krebserreger der Aflatoxine dar. Beispielhafte Angaben für typische Aflatoxingehalte bei Nüssen und deren Produkten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Eine völlige Aflatoxinfreiheit kann bei Nüssen und Mandeln selbst mit vorbeugenden Massnahmen, wie sorgfältige Auslese, nicht erreicht werden. Sie sind zudem nicht durch herkömmliche Verfahren wie Erhitzen oder Bestrahlung eliminierbar.

Aflatoxine	B ₁	B ₂	G ₁	G ₂
Mandeln	100	20	-	-
verdorbenen Paranüsse	4000	vorh.	4000	vorh.
Maisprodukte mit Erdnuss (Knabberartikel)	93	23	25	vorh.
geröstete, gesalzene Erdnusskerne mit Zuckerüberzug	2000	20	1000	35
Erdnusscreme	10	vorh.	vorh.	vorh.

Tabelle 1: Aflatoxingehalt von mit Schimmelpilzen befallenen Produkten in ppb (Quelle: Laub, E u. Woller, R.: Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 73, 8, (1977))

Anhand der Aflatoxinfunde und dem Gesamtverzehr wurde das Gesundheitsrisiko für den Verbraucher durch den Verzehr abgeschätzt (Tabelle 2):

Produkt	Risikofaktor	Gesamtrisiko
Erdnüsse	6	100
Mandeln	4	28
Haselnussmehl	1	8
Kokos-Produkte	2	2
Pistazien	4	0.4
Muskatnuss	8	0.2

Tabelle 2: Gesundheitsrisiko beim Verzehr verschiedener Produkte (Quelle: Frank, H., K.: Naturw. Rdsch. 32, 433, (1979)); Der Risikofaktor gibt die Häufigkeit und den Grad des Schimmelpilzbefalls der Produkte an. Das Gesamtrisiko berücksichtigt neben dem Risikofaktor die durchschnittliche Verzehrhäufigkeit.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, welches bei vergleichsweise geringem Energieeinsatz eine hohe Effizienz bei der Schädlings- und/oder Schadstoffelimination aufweist und ausserdem keine
5 unerwünschten toxischen Wirkungen erzeugt oder toxische Rückstände in den behandelten Materialien hinterlässt.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines Gases gelöst, welches einen hohen Anteil an reaktiven Sauerstoffmetaboliten (ROM), umgangssprachlich
10 zumeist auch als Sauerstoffradikale bezeichnet, gleichzeitig jedoch geringe Reste an Ozon aufweist.

In der vorliegenden Erfindung wird Material, welches unerwünschte chemische Substanzen, Schadstoffe und/oder Schädlinge enthält oder freisetzt, einem
15 Radikalgas ausgesetzt, welches reaktive Sauerstoffmetaboliten (ROM) und maximal 50 Gew.%, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Sauerstoffmoleküle und Sauerstoffmetaboliten, an aktivierten Ozonstrukturen enthält.

20 Erfindungsgemäss umfassen Schädlinge sowohl Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilze, als auch Insekten. Die chemischen Substanzen umfassen neben den Sekundärmetaboliten der Schädlinge auch, insbesondere oberflächliche, Verunreinigungen, die vom erfindungsgemässen Radikalgas zerstörbar bzw. reduzierbar sind.

25

Das Radikalgas gemäss der Erfindung umfasst aktivierte Ozonstrukturen. Unter aktivierten Ozonstrukturen werden die Formen des Ozons im erregten Zustand und im ionisierten Zustand, insbesondere O[•]- und OH[•]- Radikale, zusammengefasst. Aus dem eingeleiteten Ozongas können eine Reihe von
30 Ozonverbindungen, die Ozonoide, hergestellt werden. Das Prinzip der Herstellung aktivierter Ozonstrukturen ist in der WO 98/19961 beschrieben. Die Oxidationsfähigkeit aktivierter Ozonstrukturen ist ein Vielfaches gegenüber Normalozon. Darüber hinaus entfalten solche aktivierte Ozonstrukturen ein verändertes Oxidationsverhalten gegenüber herkömmlichen Ozon (O₃), welches
35 bestimmte Materialien oder Stoffe nicht oder nur sehr wenig angreift. Prinzipiell bilden sich je nach Einfluss zwei Arten von Radikalen, die für den oxidativen Vorgang genutzt werden können. Im trockenen Bereich O[•]-Radikale und im feuchten oder wässrigen Bereich OH[•]-Radikale. Diese Radikale besetzen

aufgrund ihrer elektrischen Ladung die Oberflächen des zu behandelnden Material, penetrieren dieses und oxidieren dabei die chemischen Schadstoffverbindungen.

- 5 Geeignete Vorrichtungen zur Erzeugung des Radikalgases mit aktivierten Ozonstrukturen sind in der WO 98/19961 beschrieben, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Beschreibung mit aufgenommen wird.

- Die Vorrichtungen zur Erzeugung des Radikalgases gemäss der Erfindung
10 können sowohl mit Luft, mit Sauerstoff angereicherter Luft als auch mit Sauerstoff betrieben werden. Somit ist der Gehalt an aktivierten Ozonstrukturen über die Mischungsverhältnisse einstellbar und steuerbar. Insbesondere bei langen Behandlungszeiten, wie z.B während des Transportes des Materials, ist Luft als Ausgangsgas für den Radikalgasgenerator
15 ausreichend.

- Ist das Material ein Feststoff, greift das Radikalgas, insbesondere die O- bzw. OH-Radikale, die Schadstoffe und/oder Schädlinge überwiegend an der Oberfläche des Materials an. Um seine Wirkung zu entfalten, muss das
20 Radikalgas in die Oberfläche des Materials penetrieren. Gegebenenfalls kann die Behandlung unter Wärme- und Feuchtekontrolle bzw. -steuerung erfolgen. Durch Steuerung des Gasfeuchtigkeitsgehaltes vor und nach dem Radikalgasgenerator kann, gegebenenfalls, die Wirksamkeit des Radikalgases erhöht werden

- 25 Ebenso kann flüssiges Material bzw. dispergiertes oder aufgeschwemmtes Material mit dem Radikalgas in Kontakt gebracht werden, indem man das Radikalgas in die Flüssigkeit bzw. Lösung einbringt, wobei das Radikalgas zumindest teilweise in der Flüssigkeit bzw. der Suspension löslich ist.
30 Gegebenenfalls kann die Behandlung in einem druckfesten Behälter durchgeführt werden, um die Löslichkeit des Radikalgases durch Druckerhöhung im Behälter zu steigern. Da die Intensität des Kontakts zwischen Material und Radikalgas in flüssigen Medien gegenüber Gasphasen erhöht ist, verkürzt sich die notwendige Kontaktzeit zur Behandlung
35 entsprechend. Darüber hinaus können zur Radikalgasbehandlung feste Materialien, beispielsweise Früchte oder andere biogene Rohstoffe, gegebenenfalls zerkleinert, gewässert werden, um die Wirkung des Radikalgases im flüssigen Medium zu nützen.

Eine ausreichende Hygienisierung bzw. Dekontamination des Materials kann man erzielen, wenn das Material dem Radikalgas über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 bis 20 Stunden, ausgesetzt wird.

- 5 Gegebenenfalls, insbesondere bei Einbringung des Radikalgases in flüssige Phasen, kann das Material dem Radikalgas über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, ausgesetzt werden.

- Unter „Dekontamination“ wird im Rahmen der Erfindung das Entfernen oder
10 Verringern von biologischen oder chemischen Verunreinigungen gemäss der DIN-Norm verstanden. Mit „Hygienisierung“ sind im Rahmen der Erfindung vorbeugende Massnahmen gegen das Entstehen und Verbreiten primärer und sekundärer mikrobieller Kontaminationen sowie zur Abwehr von Bakterien, Pilzen, Parasiten und Insekten zu verstehen.

- 15 Radikalgase bestehen zum Teil aus geladenen Teilchen, die sich an der Oberfläche des behandelten Materials festsetzen. Diese Erscheinung ist auch durch den technischen Gasgeruch am Material feststellbar. Dadurch wird das Radikalgas an oder in der Oberfläche des Materials angereichert und entfaltet
20 nach Beendigung der Radikalgaszufuhr seine reduzierende und/oder eliminierende Schutzwirkung über weitere 1 bis 10 Tage. Wegen dieser Restwirkung können sowohl der Zeitraum vom Lager mit der Behandlung und dem Verkauf, als auch Unterbrechungen während der Behandlung in der Transportkette ohne das Eintreten einer Kontamination überbrückt werden.

- 25 Die Behandlung mit dem Radikalgas wird vorzugsweise in einem geschlossenen Raum oder Behälter durchgeführt, beispielsweise einem Transport- oder Lagercontainer, einem Lagerraum oder einer Lagerhalle. Im Behandlungsraum herrscht eine kontrollierte Atmosphäre, die Schimmelpilze und -sporen abtötet.
30 Prinzipiell sind herkömmliche Lagerräume und -behälter für die jeweiligen Materialien geeignet. Gegebenenfalls können Druckbehälter oder -räume vorgesehen sein. Die Radikalgasgeneratoren sind entweder den Lagerräumen und/oder zumindest einem Behandlungsbehälter zugeordnet. Wegen des geringen Leistungsbedarfs der Radikalgasgeneratoren können diese jeweils
35 autonom und/oder mobil, beispielsweise während des Transports, betrieben werden. Das zu behandelnde Material wird entweder offen, beispielsweise schichtweise auf übereinander angeordneten Rosten oder Paletten, oder vorverpackt, beispielsweise in gasdurchlässigen Kartons, in den

Behandlungsbehälter so geladen, dass die Oberflächen des Materials dem Radikalgas zugänglich sind. Die Behandlungsbehälter verfügen über entsprechende aus dem Stand der Technik bekannte Be-, Ent- und Durchlüftungseinrichtungen, die den Kontakt des Materials mit dem Radikalgas sicherstellen. Gegebenenfalls werden die Behandlungsräume und/oder –
5 behälter über Lecklagen oder Aussenluftzufuhr über einen Generator mit dem Ausgangsgas (Luft, mit O₂ angereicherte Luft, O₂) zur Radikalgasерzeugung versorgt.

- 10 Abhängig vom Material und Zweck der Behandlung kann neben dem Radikalgas zusätzlich Strahlung, Überdruck und Hitze eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss kann das Material verderbliche Lebensmittel umfassen, insbesondere Obst, Gemüse, getrocknete oder vorgetrocknete Früchte, Nüsse
15 oder nussähnliche Früchte.

Zu den nach dem Verfahren behandelbaren Erntegütern zählen, beispielsweise, Erdnüsse, Haselnüsse, Paranüsse, Mandeln, Pistazien; Datteln; Getreide, wie Mais, Hafer, Gerste, Weizen, Roggen, Reis, Hirse, Dinkel; Soja; Mohn; Sesam; Bohnen; Kokosflocken; tropische Früchte; Trockenfrüchte; Kakao; Tee. Die
20 Früchte können, beispielsweise, in Säcken (ca. 50kg) verpackt erfolgreich behandelt werden.

Das Verfahren ist zudem anwendbar auf bereits verarbeitete oder zu verarbeitende Lebensmittel, z.B. geröstete Nüsse, Kaffee oder Kakao. Das
25 erfindungsgemässe Verfahren umfasst auch die Behandlung verarbeiteter Nahrungsmittelprodukte, in die kontaminierte Lebensmittel eingearbeitet wurden (z.B.: Erdnussbutter, Nougat-Cremes, etc.).

Das Verfahren wird eingesetzt zur Hygienisierung von Schädlingen wie
30 Insekten und/oder Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, Pilzen sowie Bakterien- und Pilzsporen. Zu den bedeutenden, mit dem Verfahren dekontaminierbaren Schimmelpilzarten zählen: Aspergillus-, Fusarium-, Penicillium- und Byssochlamisarten,

35 Die Behandlung mit Radikalgas kann unmittelbar nach der Ernte einsetzen, während des Transports ausgeübt werden und/oder bei der Lagerung der Materialien, beispielsweise im Verteillager eines Grosshändlers, stattfinden. Gegebenenfalls kann eine nahezu geschlossene Behandlungskette vom

- 8 -

Produzenten bis zum Verbraucher durchgeführt werden. Die Behandlung während des Transports ist insbesondere bei langen Transportwegen und dadurch entstehenden Inkubationszeiten vorteilhaft. Besonders, wenn die Materialien in warmen Gebieten mit hoher Luftfeuchtigkeit verladen werden, bildet sich bei der Abkühlung des Transportbehälters Kondensatniederschlag auf dem Material und den Innenwänden des Behälters, so dass ein ideales Milieu für mikrobielles Wachstum entsteht.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, das Radikalgas nicht nur zum Abtöten von Schädlingen, wie z.B. Mikroorganismen oder Insekten, einzusetzen, sondern auch zum Zerstören von Giftstoffen, insbesondere solchen, die von Mikroorganismen (Bakterien, Pilzen) produziert werden. Eine besondere Gruppe stellen dabei die Mykotoxine inklusive die bekanntermassen krebserzeugenden Aflatoxine dar.

Das zu behandelnde Material wird über eine gewisse Zeit dem Radikalgas ausgesetzt, welches oberflächlich eindringt und nur dort oxidativ die chemischen Verbindungen der Mykotoxine aufbricht. Die Behandlung kann, gegebenenfalls, mit einer Steuerung der Gasfeuchtigkeit vor und nach dem Generator sowie einer Temperaturkontrolle begleitet werden

Zu den mit dem gegenständlichen Verfahren eliminierbaren Mykotoxinen gehören, beispielsweise, Aflatoxine, Trichotecene, Zearaleaone, Fumonisine und Mutterkornalkaloide.

Das Verfahren eignet sich auch zur Behandlung von Silo- und Kraftfutter. Denn Nutztiere, die toxisches Futter aufgenommen haben, können Mykotoxine in unveränderter oder metabolisierter Form in verschiedenen Organen als Sekundärkontamination ablagern oder ausscheiden. Auf diese Weise können Lebensmittel tierischer Herkunft (Fleisch, Eier, Milch, Milchprodukte) Mykotoxine enthalten, ohne dass das Produkt selbst primär mikrobiell kontaminiert war.

Die Überwachung und Steuerung des Verfahrens kann automatisiert erfolgen.

Ein Vorteil des Verfahrens liegt in der energetisch sehr günstigen Ausführbarkeit des Radikalgasgenerators, die eine mobile, transportable

Lösung vereinfacht. Das Verfahren ist frei von entsorgungspflichtigen Produkten z.B Chemikalien.

Da mit dem Verfahren nicht nur die mikrobiellen Kontaminationen, sondern
5 auch die gebildeten Toxine reduzierbar sind, ist damit aus wertlosem (kontaminiertem) Material wieder gebrauchsfähiger Rohstoff herstellbar.

Das Verfahren zeichnet sich ausserdem durch relativ geringe Toxizität des Radikalgases aufgrund des geringen Gehalts an Restozon, gegebenenfalls
10 relativ geringen Energiebedarf bzw. -verluste potentieller Radikalgasgeneratoren und hohe oxidative Wirksamkeit aus.

Durch die Zerstörung insbesondere der Aflatoxine besteht weiters die Möglichkeit allergische Reaktionen gegen z.B Erdnüsse zu senken oder ganz zu
15 unterdrücken.

In einer speziellen Ausführungsform wird das Radikalgas erfindungsgemäss zur Reifungsverzögerung von Früchten eingesetzt, welche Signalstoffe produzieren und emittieren, welche den Reifungsprozess bei sich selbst und/oder bei
20 anderen Früchten beschleunigen. Gegebenenfalls kann das Gas gleichzeitig zur Hygienisierung der gelagerten Lebensmittel durch die Elimination der Schädlinge und zur Reifungsverzögerung eingesetzt werden. Dabei emittiert das Material flüchtige Verbindungen, Bananen beispielsweise Ethylengas, in die Gasphase, die vom Radikalgas durch Oxidation unwirksam gemacht und gegebenenfalls in
25 kleinere Bruchstücke, wie beispielsweise CO_2 bei Ethylengas, zerlegt werden. Das Radikalgas erzeugt somit, beispielsweise mit CO_2 , eine Art Schutzgas für die Früchte und reduziert zugleich die Gefahr des mikrobiellen Befalls und des Verderbens. Wegen der Reduzierung des Stoffwechsels wird der Reifungsprozess verzögert.

30

Selbstverständlich ist das Verfahren nicht auf Nahrungsmittel beschränkt, sondern kann auch auf andere biogene Materialien, z.B. Holz, oder an sonstigen Werkstoffen angewandt werden, die mit Schädlingen und/oder Schadstoffen kontaminiert sind.

35

Im nachfolgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert. Die Erläuterungen dienen ausschliesslich der besseren Verständlichmachung

der Erfindung und erlauben keinerlei Rückschlüsse auf eine Einschränkung der Erfindung auf die angeführten Beispiele.

Beispiel 1: Dekontamination von gewässerter Pistazienmasse

5

Eine gemahlene Pistazienmasse wird in einer Waschflasche in ca. 50 ml dest. H₂O gewässert und kontinuierlich gerührt. Über ein Einblasrohr mit Ende am Boden der Waschflasche wird mit 200 mbar Überdruck Radikalgas in die Waschflasche eingebracht. Der Gasreaktor wird mit etwa 30 l/h O₂ versorgt und mit 220 Volt_{Eingang}, 15000 Volt_{Ausgang} und 5 mA_{Ausgang} betrieben. Nach 30 min. Behandlung (Begasung) sind Aflatoxine nicht mehr nachweisbar.

Beispiel 2: Hygienisierung von ganzen Pistazien

- 15 a) Ca. 20 kg reife Pistazien, erntefrisch, (nur bei reifen Pistazien ist die Schale aufgesprungen und der Inhalt daher verderblich bzw. einer Gasbehandlung zugänglich) werden in einem Container von 1 m³ mit Radikalgas aus Luft (Ozonanteil < 5 Vol% bezogen auf den gesamten Sauerstoffanteil) 3 h lang behandelt. Danach sind keine Aflatoxine
- 20 nachweisbar.
- b) Ein ca. 100 l Überdruckraum wird mit einer Pistazienschicht belegt. Der Überdruckraum weist horizontale, vertikale und horizontal-vertikale Druckwege auf. Die Behandlung erfolgt bei 200 mbar bzw. 400 mbar
- 25 Überdruck. Der Gasgenerator wird mit 30 Liter O₂/h, gegebenenfalls mit O₂ angereicherter Luft, versorgt und das erzeugte Radikalgas hat Umgebungstemperatur. Die Gasbehandlung wird nach 10 h abgesetzt, wonach über zumindest 8 Tage keine Aflatoxine bei täglicher Probenahme nachweisbar sind.

30

Kontaminierte Proben können, beispielsweise Gehalte an Aflatoxin zwischen 5 und 36 µg aufweisen. Die Keimbelastung an der Oberfläche der Pistazien sinkt durch die erfindungsgemässe Behandlung um den Faktor von 10² bis 10³.

- 35 Die Proben werden in allen Beispielen mit HPLC auf ihren Aflatoxingehalt untersucht. Eine Probe wird zermahlen und anschliessend extrahiert. Der Extrakt wird filtriert, ein aliquoter Teil mit Wasser verdünnt und anschliessend über eine Dihydrofurofuran- bzw. Tetrahydrofurofuran-Immunoaffinitätssäule

- zur selektiven Extraktion bzw. Anreicherung des Analyten gereinigt. Die Trennung und Bestimmung erfolgt durch eine Reverse-Phase-Flüssigchromatographie (HPLC) mit Nachsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion. Die Nachsäulenderivatisierung kann Online mit einer
- 5 elektrochemischen Zelle durchgeführt werden, wobei das elektrochemisch freigesetzte Br_2 durch Additionsreaktion an die isolierte Doppelbindung der Aflatoxine B_1 und G_1 gebunden wird. Die Signale der Aflatoxine B_2 , G_2 und M_1 werden durch diese Additionsreaktion nicht beeinflusst.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reduktion oder Elimination von unerwünschten chemischen Substanzen, Schadstoffen und/oder Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Material, welches unerwünschte chemische Substanzen, Schadstoffe und/oder Schädlinge enthält oder freisetzt, einem Radikalgas ausgesetzt wird, welches reaktive Sauerstoffmetaboliten (ROM) und maximal 50 Gew.%, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Sauerstoffmoleküle und Sauerstoffmetaboliten, an aktivierten Ozonstrukturen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ein Feststoff ist und die Schadstoffe und/oder Schädlinge überwiegend an der Oberfläche lokalisiert sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material flüssig und das Radikalgas in der Flüssigkeit löslich ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Material dem Radikalgas über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 bis 20 Stunden, ausgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Material dem Radikalgas über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, ausgesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Radikalgas an oder in der Oberfläche des Materials angereichert wird und nach Beendigung der Radikalgaszufuhr seine reduzierende und/oder eliminierende Schutzwirkung über einen Zeitraum von 1 bis 10 Tagen aufrecht bleibt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material dem Radikalgas in einem geschlossenen Behälter, beispielsweise einem Transport- oder Lagercontainer, einem Lagerraum oder einer Lagerhalle, ausgesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material verderbliche Lebensmittel umfasst,

insbesondere Obst, Gemüse, getrocknete oder vorgetrocknete Früchte, Nüsse oder nussähnliche Früchte.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
5 gekennzeichnet, dass die Schädlinge Insekten und/oder Mikroorganismen umfassen, insbesondere Bakterien, Pilze sowie Bakterien- und Pilzsporen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
10 gekennzeichnet, dass die Schadstoffe mikrobielle Toxine, insbesondere Bakterien- und Mykotoxine, beispielsweise Aflatoxine, umfassen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass das Material flüchtige Verbindungen in die Gasphase
emittiert und diese vom Radikalgas durch Oxidation unwirksam gemacht und
15 gegebenenfalls oder in kleinere Bruchstücke zerlegt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Material
Bananen umfasst, als flüchtige Verbindung Ethen emittiert wird und das Ethen
durch das Radikalgas in Kohlendioxid umgewandelt wird.
20

13. Verwendung eines Radikalgases, welches reaktive Sauerstoffmetaboliten
(ROM) und maximal 50 Gew.%, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, bezogen auf
die Gesamtheit der Sauerstoffmoleküle und Sauerstoffmetaboliten, an
aktivierten Ozonstrukturen enthält, zur Reduktion oder Elimination von
25 unerwünschten chemischen Substanzen, Schadstoffen und/oder Schädlingen,
die in Materialien oder an der Oberfläche von Materialien enthalten sind oder
von Materialien freigesetzt werden.

14. Verwendung gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 Materialien verderbliche Lebensmittel umfassen.

15. Verwendung gemäss Anspruch 13, zur Reifungsverzögerung von
gelagertem Obst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L3/3409 A23L3/3418 A23L3/3445 A23B7/144 A23B7/148
 A23B7/152 A23B9/18 A23B9/20 A23B9/22 A23L1/015
 A23L1/211

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L A23B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 03622 A (QED INC) 4 March 1993 (1993-03-04) claims 5,7-9,12,22,41,52,62,68; example 4 page 13, line 26 -page 14, line 5 page 20, line 9 -page 21, line 11 page 22, line 27 -page 23, line 2 page 23, line 32 -page 24, line 14 page 25, line 6 -page 26, line 31 page 78, line 21 -page 83, line 20 ---	1-5,7-9, 13
X	WO 92 04276 A (CALOR GAS LTD) 19 March 1992 (1992-03-19) claims 1,8; examples 1,2 page 2, paragraph 2 -page 4, paragraph 2 page 8, paragraph 2 -page 9, paragraph 4 --- -/--	1-3,5,6, 8-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2001

Date of mailing of the international search report

12/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tallgren, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08300

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 01 921 A (BUNDSCHUH GERHARD DR HABIL ;WEHLAN HELMUT DR (DE)) 17 July 1997 (1997-07-17) claims 1-4,6-8 column 1, line 1-9,15-60 column 2, line 16 -column 3, line 36 ----	1,2,4, 6-9, 13-15
X	EP 0 988 800 A (AIR LIQUIDE) 29 March 2000 (2000-03-29) claims 1,6,8,9,14,17-19,22,23,27,29 column 1, line 1-21 column 2, line 25-42,46 -column 3, line 15 column 4, line 56 -column 5, line 17 column 6, line 21-36,44 -column 7, line 19 ----	1-3,5, 7-10,13
X	EP 0 631 726 A (AMERICAN WATER PURIFICATION) 4 January 1995 (1995-01-04) claims 1-4,8,9; examples 1,2 column 1, line 1-5,20-41 column 2, line 17 -column 3, line 9 column 4, line 36 -column 5, line 15 column 6, line 23-31 ----	1,3,5,6, 9,10,13, 14
X	EP 0 341 069 A (ELOPAK SYSTEMS) 8 November 1989 (1989-11-08) claims 1-4; examples 1-10; table 1 page 3, line 58 -page 4, line 7 ----	1,2,7,9, 13
X	DE 43 32 802 A (BUSE GASE GMBH & CO) 30 March 1995 (1995-03-30) column 1, line 40-54; claims 1-3,5; example 1 -----	1,4,5,9, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte _ Application No

PCT/EP 01/08300

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9303622	A	04-03-1993	US 5431939 A	11-07-1995
			AU 2560492 A	16-03-1993
			CA 2115834 A1	04-03-1993
			EP 0661921 A1	12-07-1995
			JP 7501209 T	09-02-1995
			MX 9204713 A1	01-07-1993
			PT 100784 A	30-09-1993
			WO 9303622 A1	04-03-1993
			US 5589211 A	31-12-1996
			US 5493994 A	27-02-1996
			US 5964182 A	12-10-1999
			US 5939118 A	17-08-1999
WO 9204276	A	19-03-1992	EP 0546014 A1	16-06-1993
			WO 9204276 A1	19-03-1992
DE 19601921	A	17-07-1997	DE 19601921 A1	17-07-1997
EP 0988800	A	29-03-2000	US 6066348 A	23-05-2000
			EP 0988800 A1	29-03-2000
			JP 2000106856 A	18-04-2000
			NO 994575 A	24-03-2000
			US 6294211 B1	25-09-2001
EP 0631726	A	04-01-1995	JP 7031439 A	03-02-1995
			US 4849237 A	18-07-1989
			US 5227184 A	13-07-1993
			EP 0631726 A1	04-01-1995
			AT 199209 T	15-03-2001
			DE 69329947 D1	29-03-2001
			ES 2155444 T3	16-05-2001
EP 0341069	A	08-11-1989	AT 202712 T	15-07-2001
			AU 613747 B2	08-08-1991
			AU 3404489 A	09-11-1989
			CA 1334257 A1	07-02-1995
			DE 68929312 D1	09-08-2001
			DK 219889 A	06-11-1989
			EP 1080734 A2	07-03-2001
			EP 0341069 A2	08-11-1989
			EP 0722741 A2	24-07-1996
			FI 892148 A ,B,	06-11-1989
			IE 62133 B	14-12-1994
			IN 171913 A1	06-02-1993
			JP 2057167 A	26-02-1990
			JP 2000295979 A	24-10-2000
			NO 301104 B1	15-09-1997
			US 5213759 A	25-05-1993
DE 4332802	A	30-03-1995	DE 4332802 A1	30-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08300

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23L3/3409 A23L3/3418 A23L3/3445 A23B7/144 A23B7/148
A23B7/152 A23B9/18 A23B9/20 A23B9/22 A23L1/015
A23L1/211

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23L A23B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 03622 A (QED INC) 4. März 1993 (1993-03-04) Ansprüche 5,7-9,12,22,41,52,62,68; Beispiel 4 Seite 13, Zeile 26 -Seite 14, Zeile 5 Seite 20, Zeile 9 -Seite 21, Zeile 11 Seite 22, Zeile 27 -Seite 23, Zeile 2 Seite 23, Zeile 32 -Seite 24, Zeile 14 Seite 25, Zeile 6 -Seite 26, Zeile 31 Seite 78, Zeile 21 -Seite 83, Zeile 20 ----	1-5,7-9, 13
X	WO 92 04276 A (CALOR GAS LTD) 19. März 1992 (1992-03-19) Ansprüche 1,8; Beispiele 1,2 Seite 2, Absatz 2 -Seite 4, Absatz 2 Seite 8, Absatz 2 -Seite 9, Absatz 4 ----- -/--	1-3,5,6, 8-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tallgren, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter les Aktenzeichen

PCT/EP 01/08300

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 01 921 A (BUNDSCHUH GERHARD DR HABIL ;WEHLAN HELMUT DR (DE)) 17. Juli 1997 (1997-07-17) Ansprüche 1-4,6-8 Spalte 1, Zeile 1-9,15-60 Spalte 2, Zeile 16 -Spalte 3, Zeile 36 ---	1,2,4, 6-9, 13-15
X	EP 0 988 800 A (AIR LIQUIDE) 29. März 2000 (2000-03-29) Ansprüche 1,6,8,9,14,17-19,22,23,27,29 Spalte 1, Zeile 1-21 Spalte 2, Zeile 25-42,46 -Spalte 3, Zeile 15 Spalte 4, Zeile 56 -Spalte 5, Zeile 17 Spalte 6, Zeile 21-36,44 -Spalte 7, Zeile 19 ---	1-3,5, 7-10,13
X	EP 0 631 726 A (AMERICAN WATER PURIFICATION) 4. Januar 1995 (1995-01-04) Ansprüche 1-4,8,9; Beispiele 1,2 Spalte 1, Zeile 1-5,20-41 Spalte 2, Zeile 17 -Spalte 3, Zeile 9 Spalte 4, Zeile 36 -Spalte 5, Zeile 15 Spalte 6, Zeile 23-31 ---	1,3,5,6, 9,10,13, 14
X	EP 0 341 069 A (ELOPAK SYSTEMS) 8. November 1989 (1989-11-08) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-10; Tabelle 1 Seite 3, Zeile 58 -Seite 4, Zeile 7 ---	1,2,7,9, 13
X	DE 43 32 802 A (BUSE GASE GMBH & CO) 30. März 1995 (1995-03-30) Spalte 1, Zeile 40-54; Ansprüche 1-3,5; Beispiel 1 -----	1,4,5,9, 13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte es Aktenzeichen
PCT/EP 01/08300

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9303622 A	04-03-1993	US 5431939 A AU 2560492 A CA 2115834 A1 EP 0661921 A1 JP 7501209 T MX 9204713 A1 PT 100784 A WO 9303622 A1 US 5589211 A US 5493994 A US 5964182 A US 5939118 A	11-07-1995 16-03-1993 04-03-1993 12-07-1995 09-02-1995 01-07-1993 30-09-1993 04-03-1993 31-12-1996 27-02-1996 12-10-1999 17-08-1999
WO 9204276 A	19-03-1992	EP 0546014 A1 WO 9204276 A1	16-06-1993 19-03-1992
DE 19601921 A	17-07-1997	DE 19601921 A1	17-07-1997
EP 0988800 A	29-03-2000	US 6066348 A EP 0988800 A1 JP 2000106856 A NO 994575 A US 6294211 B1	23-05-2000 29-03-2000 18-04-2000 24-03-2000 25-09-2001
EP 0631726 A	04-01-1995	JP 7031439 A US 4849237 A US 5227184 A EP 0631726 A1 AT 199209 T DE 69329947 D1 ES 2155444 T3	03-02-1995 18-07-1989 13-07-1993 04-01-1995 15-03-2001 29-03-2001 16-05-2001
EP 0341069 A	08-11-1989	AT 202712 T AU 613747 B2 AU 3404489 A CA 1334257 A1 DE 68929312 D1 DK 219889 A EP 1080734 A2 EP 0341069 A2 EP 0722741 A2 FI 892148 A ,B, IE 62133 B IN 171913 A1 JP 2057167 A JP 2000295979 A NO 301104 B1 US 5213759 A	15-07-2001 08-08-1991 09-11-1989 07-02-1995 09-08-2001 06-11-1989 07-03-2001 08-11-1989 24-07-1996 06-11-1989 14-12-1994 06-02-1993 26-02-1990 24-10-2000 15-09-1997 25-05-1993
DE 4332802 A	30-03-1995	DE 4332802 A1	30-03-1995